

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(18)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 111 133
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83110729.7

(51) Int. Cl.²: C 01 B 15/023
B 01 J 10/00

(22) Anmeldetag: 27.10.83

(30) Priorität: 09.11.82 US 440347

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.06.84 Patentblatt 84/25

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI SE

(71) Anmelder: Degussa Aktiengesellschaft
Weissfrauenstrasse 9
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

(72) Erfinder: Kunkel, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.
Goethestrasse 58a
D-8752 Kleinostheim(DE)

(72) Erfinder: Kemnade, Jörg, Dr. Dipl.-Ing.
Altenhainer Strasse 21a
D-6233 Kelkheim-Fischbach(DE)

(72) Erfinder: Schneider, Dietrich, Dr. Dipl.-Ing.
Im Bachgrund 2b
D-6079 Buchschlag(DE)

(54) Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid nach dem Anthrachinonverfahren.

(57) Es wird ein kontinuierliches Gleichstromverfahren zur Durchführung der katalytischen Hydrierung mit Wasserstoff oder einem wasserstoffhaltigen Gas zur Herstellung von Wasserstoffperoxid im sog. Anthrachinonverfahren unter Verwendung von in der Arbeitslösung suspendiertem Palladium-Mohr bei Temperaturen unter 100°C und Drucken unter 15 bar absolut in einem als mäandrierförmigem Rohrsystem ausgebildeten Reaktionsraum angegeben. Die Hydrierung wird in einem Schlaufenreaktor aus Rohren gleicher Nennweite, die vertikal oder horizontal angeordnet und durch Rohrbögen verbunden sind, bei Strömungsgeschwindigkeiten in den Rohren von mehr als 3 m/sec. vorgenommen.

Bei dieser Arbeitsweise kann die Konzentration des Palladium-Mohrs im Hydrierreaktor sehr klein gehalten werden.

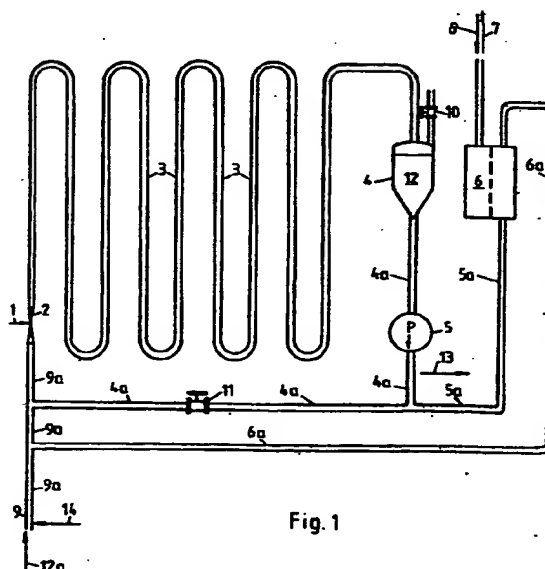


Fig. 1

EP 0 111 133 A1

1 D e g u s s a Aktiengesellschaft
Weissfrauenstrass 9

6000 Frankfurt/Main

5

10 Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid nach dem Anthrachinonverfahren

15 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Durchführung der Hydrierung im Anthrachinonverfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid.

Bekanntlich wird bei dem genannten Anthrachinon- oder AO-Verfahren (siehe hierzu zusammenfassende Darstellung
20 in Ullmanns Encyklopädie der techn. Chemie, 4. neubearbeitete und erweiterte Auflage, Bd. 17, Seite 697 - 704) ein Anthrachinonderivat, der Reaktionsträger, in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gelöst, und die so erhaltene Arbeitslösung in Gegenwart eines Katalysators hydriert. Dabei wird ein Teil des Anthrachinonderivates in das entsprechende Anthrahydrochinonderivat überführt. Nach Abfiltration des Hydrierkatalysators
25 wird die Arbeitslösung mit Sauerstoff oder einem sauerstoffhaltigen Gas (meist Luft) begast, wobei
30 unter Bildung von Wasserstoffperoxid das Anthrachinonderivat zurückgebildet wird.

Nach Extraktion des in der Arbeitslösung gelösten Wasserstoffperoxids mit Wasser kann die Arbeitslösung
35 wieder der Hydrierstufe zugeführt werden. Durch ständige Wiederholung der Einzelvorgänge gelangt man so zu

1 einem Kreisprozess, aus dem aus den Gasen Wasserstoff
und Sauerstoff Wasserstoffperoxid synthetisiert wird.

Bei der Hydrierung wird der Katalysator im allgemeinen
5 als Festbett- oder als Suspensions-Katalysator eingesetzt.
Während bei Reaktoren mit Festbett-Katalysatoren
der Katalysator auf einem Träger aufgebracht ist, können
bei Verwendung von Suspensions-Katalysatoren diese
Katalysatoren sowohl mit einem Trägerkontakt wie auch
10 ohne Träger im Reaktor vorhanden sein.

Die in der Literatur beschriebenen Ausführungsformen
dieser sog. Niederdruck-Hydrierreaktoren sind meist
Rührkessel-Reaktoren, bei denen durch intensives Rühren
15 sowohl der Katalysator in Schwebe gehalten als
auch die Gasphase zerteilt wird (Chem. Ing.-Tech. 52,
1980, 3).

Weiterhin sind sog. Doppelrohr-Schlaufenreaktoren bekannt,
20 bei denen der Wasserstoff mittels eines Treibstrahls
eingemischt wird, wodurch eine Umwälzströmung erzeugt
wird, die den Katalysator in Schwebe halten soll.
Der in der Literatur beschriebene Schlaufenreaktor
(Chem. Engng. Progr. 76, 1980, 6) beruht auf dem
25 Prinzip der Einmischung der Gasphase mittels einer
Strahldüse, wobei die Flüssigkeit über einen Primär-
kreislauf umgewälzt wird.

Diese bekannten Reaktoren haben alle den Nachteil, dass
30 der Wasserstoff in der Flüssigkeit bei einmaligem
Durchgang nicht vollständig abreagiert und deshalb
rezykliert werden muss.

In der DE-PS 15 42 089 wird deshalb ein Reaktor vorgeschlagen,
35 der mit abwechselnd dicken und dünnen Rohren

- 1 ausgerüstet ist, w bei di aufwärts führenden ngen
Rohre mit einer Geschwindigkeit von 1,5 bis 3 m/s
durchströmt werden soll n. Es wird davon ausg gangen,
dass durch die Beschränkung der Geschwindigkeit auf
5 max. 3 m/s in den dünnen Rohren sog. "Schleif- und Zer-
reibkräfte" vermieden werden.

- Die wiederkehrenden Rohrverengungen bzw.-erweiterungen
sollen eine gute Einmischung des Wasserstoffs in die
10 Flüssigphase bewirken, so dass man glaubte, auf spe-
zielle Gaszerteiler oder Gaseinleitapparate verzichten
zu können.

- Gerade bei grösseren Rohrdurchmessern (> 100 mm) tritt
15 jedoch an den Rohrerweiterungen eine Phasentrennung
Gas/Flüssigkeit auf, die die Funktion des Reaktors durch
ein Abreißen der Strömung völlig in Frage stellen kann;
dieses wurde nicht berücksichtigt.

- 20 Nach der Darstellung in der DE-PS 15 42 089 sollen
die dort beschriebenen Betriebsbedingungen und die
durch sie erhoffte gute Durchmischung von Gas, Flüssig-
keit und Suspensions-Katalysator die volle Aktivität
des Katalysators entwickeln.

- 25 Dieser Annahme liegt die Vorstellung zugrunde, dass der
für die spez. Umsatzrate geschwindigkeitsbestimmende
Schritt im Stoffübergang Gas/Flüssigkeit läge.

- 30 Jedoch führten Versuche, die Katalysatorproduktivität
(Mol Hydrochinon pro m³.h) durch eine noch bessere
Gasverteilung weiter zu erhöhen, d.h. den Umsatz zu
steigern, zu keinem Erfolg.

- 35 Es hat sich nun gezeigt, dass, entgegen der bisherigen
Kenntnis, die Katalysatorproduktivität erheblich ge-
steigert werden kann, wenn die Mikroturbulenz am Kata-

1 lysat r erhöht wird, da s überraschenderweise die
Stofftransportvorgänge am Katalysator und nicht der
Wasserstofftransport aus der Gasphase in die Flüssig-
phase sind, die die Katalysatorproduktivität beein-
5 flussen.

Es wurde nun gefunden, dass sich in einem kontinuierlichen Gleichstromverfahren zur Durchführung der katalytischen Hydrierung mit Wasserstoff oder einem wasserstoffhaltigen Gas zur Herstellung von Wasserstoffperoxid im sog. Anthrachinonverfahren bei Temperaturen unter 100 °C und Drucken unter 15 bar absolut die Produktivität des Palladium-Mohr-Katalysators, der in der Arbeitslösung suspendiert ist, und damit die Umsatzrate
10 erhöhen läßt, wenn man die Hydrierung in einem Schlaufenreaktor aus Röhren gleicher Nennweite, die vertikal oder horizontal angeordnet und durch Rohrbögen verbunden sind, bei Strömungsgeschwindigkeiten in den Röhren von mehr als 3 m/sec⁻¹ vornimmt.
15 Bevorzugt wird bei Strömungsgeschwindigkeiten von 4 - 7 m/sec⁻¹ gearbeitet. Die Nennweitendurchmesser liegen zwischen - und - mm, bevorzugt bei Der Reaktionsraum ist bevorzugt langgestreckt, obwohl auch
20 auch

25

verwendet werden kann.

Die Gesamtlänge, die so gewählt ist, dass keine Recyclierung des Wasserstoffs notwendig ist, und der Wasserstoff am Ende der Reaktionsstrecke ausreagiert ..
30 hat, beträgt 15 - 150 m.

35 Zur Reduzierung der Grundfläche des Reaktors kann der Reaktor aus vertikal verlaufenden Röhren aufgebaut werden, die mittels Rohrkrümmern verbunden sind. Der

- 1 gesamte Reaktor besteht auch hier aus Rohren gleichen Durchmessers. Die Länge bei dieser Anordnung beträgt
- 5 Die Strömungsgeschwindigkeit wird im Bereich von mehr als 3 m/sec , bevorzugt 4 - 7 m/sec , so eingestellt, dass die Phasengrenzfläche Gas/flüssig, wie sie sich an der Einleitungsstelle des Gases in das Rohrsystem ausgebildet hat, erhalten bleibt. Dies lässt sich am
- 10 besten durch einen Handversuch feststellen.

Eine weitere Vergrößerung der Phasengrenzfläche Gas/flüssig erbringt in dem so eingestellten Strömungszustand keine weitere Erhöhung der Umsatzraten. Die

15 aufzuwendende Energie wird dann vollständig zur Beschleunigung der Stofftransportvorgänge in der Phasengrenzschicht flüssig/fest aufgebraucht.

Die notwendige Katalysatorkonzentration kann daher

20 im Hydrierreaktor sehr klein gehalten werden; dies ist gerade bei Edelmetallkatalysatoren wesentlich.

Die Konzentration des Palladium-Mohrs ist kleiner als 10 kg pro m³ Reaktionslösung, bevorzugt liegt sie zwischen 0,5 - 3 kg pro m³ Reaktionslösung.

25 Die Hydrierung wird bei Temperaturen unter 100 °C , bevorzugt bei 40 - 60 °C, durchgeführt. Die Drucke sollen unter 15 bar, bevorzugt bei 2 - 5 bar, liegen.

Im folgenden ist die Funktion des Reaktors anhand

30 Abb. 1 beschrieben:

Von der Pumpenvorlage 4, die gleichzeitig als Gasabscheider dient, wird mittels einer Förderpumpe 5

35 die flüssige Phase 12 mit dem suspendierten Katalysator über die Leitungen 4a und 9a zur Gaseinleitungsstelle 2 gefördert. Ein Teilstrom 5a fließt über ein Filter-

Organ 6 ebenfalls über Leitung 6a und 9a zur Gaseinleitungsstelle 2. Über eine Drosselklappe 11 wird eine Aufteilung der Mengenströme geregelt. Diese Funktion kann auch durch zwei getrennte Pumpen ohne Drosselklappe durchgeführt werden (Abb. 2).

An der Gaseinleitungsstelle 2, die üblicherweise als Fritte, Sieb oder Düse, bevorzugt als Venturi-Düse, ausgeführt wird, wird die Gasphase 1 in die Flüssigphase dispergiert. Von hier strömt das Dreiphasengemisch über das Rohrsystem 3 wieder der Pumpenvorlage 4 zu. Im Rohrsystem reagiert die Gasphase bis auf den Inertgasanteil ab. Mittels eines Druckhalteventils 10 wird der Inertgasanteil aus dem Reaktionssystem ausgeschleust.

15

Mit Hilfe des Filterorgans 6 wird ein Teilstrom des Produktstromes 7 vom Katalysator befreit und abgeführt. Dieser abfiltrierte Produktstrom 7 wird bei Einleitungsstelle 9 durch frische katalysatorfreie Flüssigphase 12a ersetzt. Zur Regenerierung der Filterfläche in Organ 6 wird in bestimmten Zeitabständen das Filter mittels frischer oder bereits filtrierter Flüssigphase über 8 rückgespült. Hierdurch wird ebenfalls der Katalysator im Umlauf gehalten. Ein Austausch des Katalysators während des Betriebes erfolgt bei Bedarf an den Einleitungsstellen 13 bzw. 14.

25

Das Reaktionsvolumen umfasst das Apparatvolumen von der Einleitungsstelle 2 bis zum Eintritt in die Pumpenvorlage bzw. Gasabscheider 4.

30

Beispiel:

In einem Reaktor, der nach DE-PS 15 42 089 mit dicken (abwärts) und dünnen (aufwärts) Rohren mit Durchmessern von 700 bzw. 350 mm konzipiert war und ein Reaktionsvolumen von 18 m^3 besaß, konnten pro Stunde max.

35

- 1.41 kmol Hydr chinon aus dem 2-Ethylanthrachinon gebildet werden. Die Strömungsgeschwindigkeit in den Rohren betrug 0,72 m/s bzw. 2,9 m/s.
- 5 Durch den Austausch der dicken Rohre (Durchmesser 700 mm) gegen Rohre mit einem Durchmesser von 350 mm wurde das Reaktionsvolumen auf $9,1 \text{ m}^3$ reduziert. Wegen der Vermeidung von Druckverlusten an den Rohrerweiterungen und Rohrverengungen konnte nun im neuen Reaktor
- 10 bei gleicher Pumpenleistung eine Strömungsgeschwindigkeit von 4,9 m/s der flüssigen Phase erreicht werden. Trotz des reduzierten Reaktionsvolumens auf $9,1 \text{ m}^3$ konnten jedoch 45,5 kmol Hydrochinon gebildet werden.
- 15 Die Katalysatorkonzentration wurde unverändert bei 1,5 g Palladium pro Liter Arbeitslösung gehalten. Der Gesamt-2-Ethylanthrachinongehalt betrug 130 g pro Liter Arbeitslösung.
- 20 Der technische Fortschritt des erfindungsgemässen Verfahrens liegt vor allem in der erheblichen Verbesserung der Katalysatorproduktivität bei gegebener Katalysatorkonzentration, die zu höheren Raum-Zeitausbeuten führt. Hierdurch ist die Möglichkeit gegeben, eine vorgegebene
- 25 Ausbeute in einem wesentlich kleineren Reaktionsvolumen zu erhalten, bzw. diese Ausbeute noch zu erhöhen trotz des verkleinerten Reaktionsvolumens. Automatisch treten durch das verkleinerte Reaktionsvolumen Einsparungen an Mengen der Arbeitslösung und am Katalysator auf.
- 30 Es kommt hinzu, dass die Durchführung der Hydrierung selbst in großem Maßstab - nicht durch ein Abreißen der Strömung beeinträchtigt wird.
- 35 Es war nicht vorherzusehen, dass die Verwendung eines Rohrreaktors mit Rohren gleicher Nennweite unter Ein-

- 1 halten ein r bestimmten Mindestgeschwindigkeit zu einem
d rartigen Erfolg führen würde. Vor allem, da di V r-
wendung von Rohrreaktoren zur Umsetzung von Gasen mit
Flüssigkeiten wegen der ungenügenden Verteilung des
5 Gases in der Flüssigkeit schon seit langem zu Schwierigkeiten geführt hatte.

- Auch die Verwendung von Rohrreaktoren bei der Druck-
hydrierung, die entweder Rohre mit verschieden großen
10 Querschnitten besaßen oder in die kurze enge Rohrquer-
schnitte eingeschaltet waren, hatten keinen entschei-
denden Einfluss auf die Gasverteilung an sich, siehe
DE-PS 740 674.

15

20

25

30

35

1 D e g u s s a Aktiengesellschaft
Weissfrauenstrasse 9

6000 Frankfurt/Main

5

- 10 Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid nach dem Anthrachinonverfahren
-

Patentansprüche

- 15 1) Kontinuierliches Gleichstromverfahren zur Durchführung der katalytischen Hydrierung mit Wasserstoff oder einem wasserstoffhaltigen Gas zur Herstellung von Wasserstoffperoxid im sog. Anthrachinonverfahren
20 unter Verwendung von in der Arbeitslösung suspendiertem Palladium-Mohr bei Temperaturen unter 100 °C und Drucken unter 15 bar absolut in einem als mäanderförmigem Rohrsystem ausgebildeten Reaktionsraum, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrierung
25 in einem Schlaufenreaktor aus Rohren gleicher Nennweite, die vertikal oder horizontal angeordnet und durch Rohrbögen verbunden sind, bei Strömungsgeschwindigkeiten in den Rohren von mehr als 3 m/sec. vornimmt.
- 30 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei Strömungsgeschwindigkeiten in den Rohren von 4 - 7 m / sec gearbeitet wird.
- 35 3) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des Palladium-Mohrs

1 kleiner als 10 kg/m^3 Reaktionslösung ist.

4) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des Palladium-Mohrs
5 zwischen $0,5$ bis 3 kg/m^3 Reaktionslösung liegt.

10

15

20

25

30

35

Fig. 1

1/1

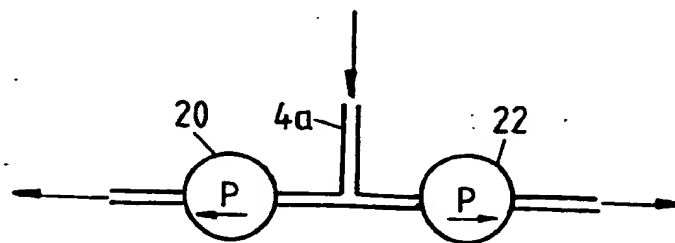
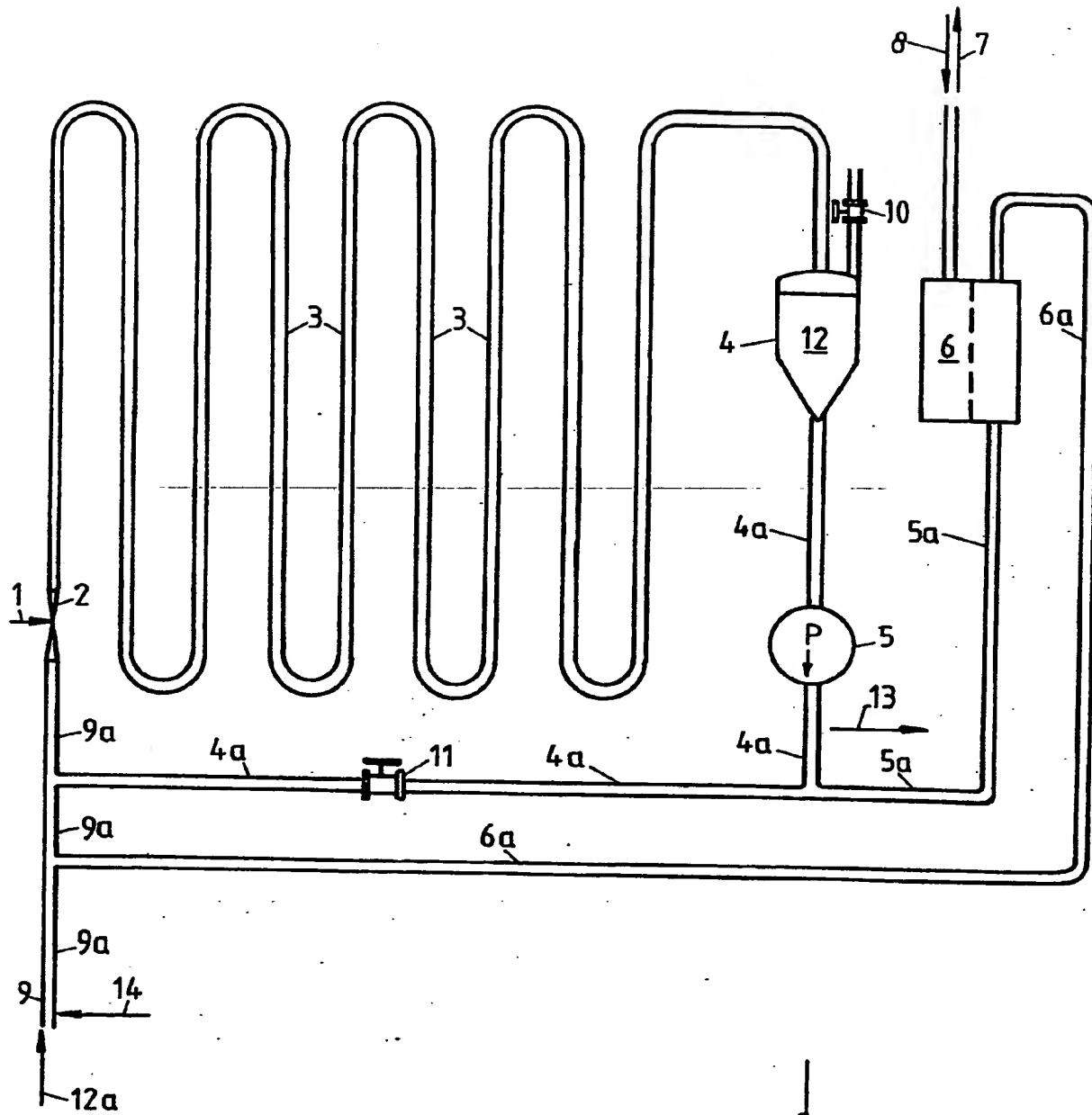


Fig. 2



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0111133
Nummer der Anmeldung

EP 83 11 0729

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. *)
D, A	DE-C-1 542 089 (DEGUSSA) * Ansprüche 1, 4, 5 *		C 01 B 15/023 B 01 J 10/00
D, A	DE-C- 740 674 (I.G. FARBEN)		
A	EP-A-0 017 013 (HENKEL/DEGUSSA) * Seite 8, Absatz 3 - Seite 9, Absatz 3 *		
A	DE-C- 743 660 (H. KÖLBEL et al.) * Figur 1 *		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. *)
			C 01 B 15/00 B 01 J 10/00 B 01 J 19/00 B 01 F 5/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 13-02-1984	
		Prüfer KESTEN W	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	